

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 02/07866

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 IPC 7 C08F36/04 C08F4/56

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 IPC 7 C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 3 966 691 A (HALASA ADEL FARHAN) 29 June 1976 (1976-06-29) cited in the application abstract; claims; example 9 column 2, line 3 - line 41 ---	1-36
X	GB 2 020 670 A (POLYMER INVESTMENTS NV) 21 November 1979 (1979-11-21) abstract; claims; examples page 2, line 20 - line 30 ---	1-36
X	US 6 140 434 A (HSU WEN-LIANG ET AL) 31 October 2000 (2000-10-31) cited in the application abstract; claims; example 1; table I --- -/--	1-36

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

G document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 November 2002

Date of mailing of the international search report

25/11/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Mettler, R-M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 02/07866

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 014 886 A (BAYER AG) 3 September 1980 (1980-09-03) abstract; claims ----	30
X	US 5 620 939 A (HALASA ADEL F ET AL) 15 April 1997 (1997-04-15) cited in the application abstract; claims; table I ----	30-36
A	US 3 801 554 A (SELMAN C) 2 April 1974 (1974-04-02) abstract; claims; example III -----	1-37

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 02/07866

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 3966691	A	29-06-1976	NONE	
GB 2020670	A	21-11-1979	NONE	
US 6140434	A	31-10-2000	BR 0000019 A FR 2788277 A1 GB 2345488 A	28-11-2000 13-07-2000 12-07-2000
EP 0014886	A	03-09-1980	DE 2905763 A1 CA 1143716 A1 DE 3060235 D1 EP 0014886 A1 JP 55110106 A US 4316820 A US 4331823 A	28-08-1980 29-03-1983 29-04-1982 03-09-1980 25-08-1980 23-02-1982 25-05-1982
US 5620939	A	15-04-1997	US 5534592 A CA 2168703 A1 DE 69606746 D1 DE 69606746 T2 EP 0764688 A1 JP 9132609 A US 5654384 A US 5677402 A US 5906956 A	09-07-1996 23-03-1997 30-03-2000 31-08-2000 26-03-1997 20-05-1997 05-08-1997 14-10-1997 25-05-1999
US 3801554	A	02-04-1974	NONE	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 02/07866

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 3966691	A	29-06-1976	NONE	
GB 2020670	A	21-11-1979	NONE	
US 6140434	A	31-10-2000	BR 0000019 A FR 2788277 A1 GB 2345488 A	28-11-2000 13-07-2000 12-07-2000
EP 0014886	A	03-09-1980	DE 2905763 A1 CA 1143716 A1 DE 3060235 D1 EP 0014886 A1 JP 55110106 A US 4316820 A US 4331823 A	28-08-1980 29-03-1983 29-04-1982 03-09-1980 25-08-1980 23-02-1982 25-05-1982
US 5620939	A	15-04-1997	US 5534592 A CA 2168703 A1 DE 69606746 D1 DE 69606746 T2 EP 0764688 A1 JP 9132609 A US 5654384 A US 5677402 A US 5906956 A	09-07-1996 23-03-1997 30-03-2000 31-08-2000 26-03-1997 20-05-1997 05-08-1997 14-10-1997 25-05-1999
US 3801554	A	02-04-1974	NONE	

11.8 DEC. 2002

PCT/EP02/07866

TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

PCT

NOTIFICATION RELATIVE
A LA PRESENTATION OU A LA TRANSMISSION
DU DOCUMENT DE PRIORITE

(instruction administrative 411 du PCT)

Expéditeur : le BUREAU INTERNATIONAL

Destinataire:

HIEBEL, Robert
M.F.P. Michelin
SGD/LG/PI - F35 - Ladoux
F-63040 Clermont-Ferrand Cedex 09
FRANCE

Date d'expédition (jour/mois/année) 09 décembre 2002 (09.12.02)	NOTIFICATION IMPORTANTE
Référence du dossier du déposant ou du mandataire P10-1368/MB	
Demande internationale no PCT/EP02/07866	
Date de publication internationale (jour/mois/année) Pas encore publiée	
Date du dépôt international (jour/mois/année) 16 juillet 2002 (16.07.02)	
Date de priorité (jour/mois/année) 16 juillet 2001 (16.07.01)	
Déposant SOCIETE DE TECHNOLOGIE MICHELIN etc	

- La date de réception (sauf lorsque les lettres "NR" figurent dans la colonne de droite) par le Bureau international du ou des documents de priorité correspondant à la ou aux demandes énumérées ci-après est notifiée au déposant. Sauf indication contraire consistant en un astérisque figurant à côté d'une date de réception, ou les lettres "NR", dans la colonne de droite, le document de priorité en question a été présenté ou transmis au Bureau international d'une manière conforme à la règle 17.1.a) ou b).
- Ce formulaire met à jour et remplace toute notification relative à la présentation ou à la transmission du document de priorité qui a été envoyée précédemment.
- Un astérisque(*) figurant à côté d'une date de réception dans la colonne de droite signale un document de priorité présenté ou transmis au Bureau international mais de manière non conforme à la règle 17.1.a) ou b). Dans ce cas, l'attention du déposant est appelée sur la règle 17.1.c) qui stipule qu'aucun office désigné ne peut décider de ne pas tenir compte de la revendication de priorité avant d'avoir donné au déposant la possibilité de remettre le document de priorité dans un délai raisonnable en l'espèce.
- Les lettres "NR" figurant dans la colonne de droite signalent un document de priorité que le Bureau international n'a pas reçu ou que le déposant n'a pas demandé à l'office récepteur de préparer et de transmettre au Bureau international, conformément à la règle 17.1.a) ou b), respectivement. Dans ce cas, l'attention du déposant est appelée sur la règle 17.1.c) qui stipule qu'aucun office désigné ne peut décider de ne pas tenir compte de la revendication de priorité avant d'avoir donné au déposant la possibilité de remettre le document de priorité dans un délai raisonnable en l'espèce.

<u>Date de priorité</u>	<u>Demande de priorité n°</u>	<u>Pays, office régional ou office récepteur selon le PCT</u>	<u>Date de réception du document de priorité</u>
16 juil 2001 (16.07.01)	01/10287	FR	26 sept 2002 (26.09.02)

Bureau international de l'OMPI 34, chemin des Colombettes 1211 Genève 20, Suisse no de télécopieur (41-22) 740.14.35	Fonctionnaire autorisé: Patrick VILLECHAISE (Fax 338 8970) no de téléphone (41-22) 338.83.38
---	--

TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

29 MAI 2003

Expéditeur : L'ADMINISTRATION CHARGÉE DE
L'EXAMEN PRÉLIMINAIRE INTERNATIONAL

PCT

MB

Destinataire

Bolinches, Michel
M.F.P. MICHELIN
SGD/LG/PI - F35 - Ladoux
F-63040 Clermont-Ferrand Cedex 09
FRANCE

NOTIFICATION DE TRANSMISSION DU
RAPPORT D'EXAMEN PRÉLIMINAIRE
INTERNATIONAL

Nu 5/1

(règle 71.1 DU PCT)

Date d'expédition
(jour/mois/année)

23/05/2003

Référence du dossier du déposant ou du mandataire
P10-1368/MB

NOTIFICATION IMPORTANTE

Demande internationale n°

PCT/EP 02/ 07866

Date du dépôt international (jour/mois/année)

16/07/2002

Date de priorité (jour/mois/année)

16/07/2001

Déposant

SOCIETE DE TECHNOLOGIE MICHELIN et al.

1. Il est notifié au déposant que l'administration chargée de l'examen préliminaire internationale a établi le rapport d'examen préliminaire international pour la demande internationale et le lui transmet ci-joint, accompagné, le cas échéant, de ses annexes.
2. Une copie du présent rapport et, le cas échéant, de ses annexes, est transmise au Bureau international pour communication à tous les offices élus.
3. Si tel ou tel office élu l'exige, le Bureau international établira une traduction en langue anglaise du rapport (à l'exclusion des annexes de celui-ci) et la transmettra aux offices intéressés.

4. RAPPEL

Pour aborder la phase nationale auprès de chaque office élu, le déposant doit accomplir certains actes (dépôt de traduction et paiement des taxes nationales) dans le délai de 30 mois à compter de la date de priorité (ou plus tard pour ce qui concerne certains offices) (article 39.1) (voir aussi le rappel envoyé par le Bureau international dans le formulaire PCT/IB/301).

Lorsqu'une traduction de la demande internationale doit être remise à un office élu, elle doit comporter la traduction de toute annexe du rapport d'examen préliminaire international. Il appartient au déposant d'établir la traduction en question et de la remettre directement à chaque office élu intéressé.

Pour plus de précisions en ce qui concerne les délais applicables et les exigences des offices élus, voir le Volume II du Guide du déposant du PCT.

Il est signalé au déposant que l'article 33(5) stipule que les critères de nouveauté, d'activité inventive et d'application industrielle tels que définis à l'article 33(2) à (4) ne servent qu'aux fins de l'examen préliminaire international et que "tout État contractant peut appliquer des critères additionnels ou différents afin de décider si, dans cet État, l'invention est brevetable ou non" (voir également l'article 27(5)). De tels critères additionnels peuvent par exemple avoir rapport à des exceptions à la brevetabilité ainsi qu'à des exigences concernant l'exposé suffisant de l'invention, la clarté des revendications et leur fondement sur la description.

Nom et adresse postale de l'administration chargée de l'examen préliminaire international

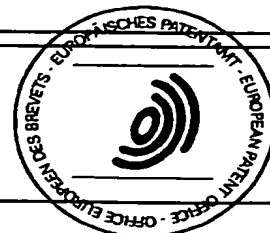


Office Européen des Brevets
D-80298 Munich
Tel. (+49-89) 2399-0, Tx: 523656 epmu d
Fax: (+49-89) 2399-4465

Fonctionnaire autorisé

LAZARO ORTIZ A

Tel. (+49-89) 2399 2828



TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS

PCT

RAPPORT D'EXAMEN PRÉLIMINAIRE INTERNATIONAL

(article 36 et règle 70 du PCT)

(Rapport rationalisé d'après le communiqué du président de l'OEB publié au JO 11/2001)

Référence du dossier du déposant ou du mandataire P10-1368/MB	POUR SUITE À DONNER Voir la notification de transmission du rapport d'examen préliminaire international (formulaire PCT/IPEA/416)	
Demande internationale n° PCT/ EP 02/ 07866	Date du dépôt international <i>(jour/mois/année)</i> 16/07/2002	Date de priorité <i>(jour/mois/année)</i> 16/07/2001
Classification internationale des brevets (CIB) ou classification nationale et CIB <p style="text-align: center;">C08F36/04</p>		
Déposant <p style="text-align: center;">SOCIETE DE TECHNOLOGIE MICHELIN et al.</p>		

1.	Le présent rapport d'examen préliminaire international, établi par l'administration chargée de l'examen préliminaire international, est transmis au déposant conformément à l'article 36.
2.	Ce RAPPORT comprend <u> 2 </u> feuilles, y comprise la présente feuille de couverture. <input type="checkbox"/> Il est accompagné d'ANNEXES, c'est-à-dire de feuilles de la description, des revendications ou des dessins qui ont été modifiées et qui servent de base au présent rapport ou de feuilles contenant des rectifications faites auprès de l'administration chargée de l'examen préliminaire international (voir la règle 70.16 et l'instruction 607 des Instructions administratives du PCT). Ces annexes comprennent <u> </u> feuilles.
3.	Le présent rapport contient des indications relatives aux points suivants: I <input checked="" type="checkbox"/> Base du rapport II <input type="checkbox"/> Priorité III <input type="checkbox"/> Absence de formulation d'opinion quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle IV <input type="checkbox"/> Absence d'unité de l'invention V <input checked="" type="checkbox"/> Déclaration motivée quant à la nouveauté l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration VI <input type="checkbox"/> Certains documents cités VII <input type="checkbox"/> Irrégularités dans la demande internationale VIII <input type="checkbox"/> Observations relatives à la demande internationale

Date de présentation de la demande d'examen préliminaire international <p style="text-align: center;">27/01/2003</p>	Date d'achèvement du présent rapport <p style="text-align: center;">20/05/2003</p>
Nom et adresse postale de l'administration chargée de l'examen préliminaire international <div style="display: flex; align-items: center;"> <div> Office Européen des Brevets D-80298 Munich Tel. (+ 49-89) 2399-0, Tx: 523656 epmu d Fax: (+ 49-89) 2399-4465 </div> </div>	Fonctionnaire autorisé <p style="text-align: center;">VAN THIELEN J B</p> <p>Tel. (+ 49-89) 2399 2828</p>



I. Base du rapport

Le présent rapport d'examen préliminaire international se base sur la demande telle que déposée initialement.

V. Déclaration motivée selon la règle 66.2.a (ii) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle

A la lumière des documents cités dans le rapport de recherche internationale, il est considéré que l'invention telle que revendiquée dans l'une au moins des revendications ne semble pas répondre aux critères énoncés à l'article 33.1 PCT, c'est-à-dire qu'elle ne semble pas être nouvelle ou impliquer une activité inventive (voir rapport de recherche internationale, en particulier les documents cités X et/ou Y et les références des revendications correspondantes).

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
30 janvier 2003 (30.01.2003)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 03/008470 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷ :

C08F 36/04, 4/56

DAJOUX, Nicole [FR/FR]; Boisséjour, 44, avenue du
Belvédère, F-63122 Ceyrat (FR).

(21) Numéro de la demande internationale :

PCT/EP02/07866

(74) Mandataires : **HIEBEL, Robert** etc.; M.F.P. Michelin,
SGD/LG/PI - F35 - Ladoux, F-63040 Clermont-Ferrand
Cedex 09 (FR).

(22) Date de dépôt international : 16 juillet 2002 (16.07.2002)

(25) Langue de dépôt : français

(26) Langue de publication : français

(30) Données relatives à la priorité :

01/10287 16 juillet 2001 (16.07.2001) FR

(81) États désignés (*national*) : AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ,
DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK,
LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX,
MZ, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI,
SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN,
YU, ZA, ZM, ZW.

(71) Déposant (*pour tous les États désignés sauf CA, MX, US*) :
SOCIETE DE TECHNOLOGIE MICHELIN [FR/FR];
23, rue Breschet, F-63000 Clermont-Ferrand (FR).

(84) États désignés (*régional*) : brevet ARIPO (GH, GM, KE,
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), brevet
eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet
européen (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI,
FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR), brevet
OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Déposant (*pour tous les États désignés sauf US*) : **MICHE-
LIN RECHERCHE ET TECHNIQUE S.A.** [CH/CH];
Route Louis-Braille 10 et 12, CH-1763 Granges-Paccot
(CH).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (*pour US seulement*) : **CABIOCH,
Jean-Luc** [FR/FR]; 10, rue du Pont-de-l'Etang, F-63119
Chateaugay (FR). **COISSIEUX, Laurent** [FR/FR];
49, rue Champfleuri, F-63100 Clermont-Ferrand (FR).

Publiée :

— avec rapport de recherche internationale
— avant l'expiration du délai prévu pour la modification des
revendications, sera republiée si des modifications sont
reçues

[Suite sur la page suivante]

(54) Title: DIENE ELASTOMER WITH CYCLIC VINYL UNITS AND METHODS FOR OBTAINING SAME

(54) Titre : ELASTOMERES DIENIQUES A UNITES VINyliques CYCLIQUES ET PROCEDES D'OBTENTION

(57) Abstract: The invention concerns a linear or branched diene elastomer having cyclic vinyl units. The inventive linear diene elastomer is derived at least from a conjugated diene, and comprises cyclic vinyl units in a weight proportion not less than 15 % while having an average number mole weight ranging between 10000 and 300000 g/mole. The invention also concerns a method for preparing such a linear or branched diene elastomer comprising cyclic vinyl units in said proportion and having an average number mole weight ranging between 10000 and 300000 g/mole, said method comprising continuously reacting at least a conjugated diene monomer in an inert aliphatic or alicyclic hydrocarbon solvent with a catalytic system comprising an organolithium initiator, a polar agent with several heteroatoms and an alkaline metal salt of an aliphatic or alicyclic alcohol, wherein: (i) the mol ratio (polar agent/initiator) is not less than 3; (ii) the mol ratio (salt/initiator) ranges between 0.01 and 2; (iii) the mol ratio (salt/polar agent) ranges between 0.001 and 0.5.

(57) Abrégé : La présente invention concerne un élastomère diénique linéaire ou ramifié présentant des unités vinyliques cycliques. Un élastomère diénique linéaire selon l'invention est issu d'au moins un diène conjugué, et il comporte des unités vinyliques cycliques selon un taux massique égal ou supérieur à 15% en présentant une masse moléculaire moyenne en nombre appartenant à un domaine allant de 10 000 à 300 000 g/mol. L'invention concerne également un procédé de préparation d'un tel élastomère diénique linéaire ou ramifié comportant des unités vinyliques cycliques selon le taux précité et présentant une masse moléculaire moyenne en nombre allant de 10 000 à 300 000 g/mol, tel que ce procédé comprend la réaction en continu d'au moins un monomère diène conjugué dans un solvant hydrocarboné inerte aliphatique ou alicyclique avec un système catalytique comprenant un initiateur organolithié, un agent polaire à plusieurs hétéro-atomes et un sel d'un métal alcalin d'un alcool aliphatique ou alicyclique, avec: (i) le rapport molaire (agent polaire/initiateur) est égal ou supérieur à 3. (ii) le rapport molaire (sel/initiateur) appartient à un domaine allant de 0,01 à 2, et (iii) le rapport molaire (sel/agent polaire) appartient à un domaine allant de 0,001 à 0,5.

WO 03/008470 A1



En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abréviations, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de la Gazette du PCT.

Elastomères diéniques à unités vinyliques cycliques et procédés d'obtention.

La présente invention concerne des élastomères diéniques linéaires ou ramifiés présentant un taux massique d'unités vinyliques cycliques, telles que des unités
5 vinylcycloalcane, qui est égal ou supérieur à 15 %, des procédés de préparation par voie anionique de ces élastomères diéniques et des systèmes catalytiques pour la mise en œuvre de ces procédés.

L'incorporation dans un polymère obtenu par voie anionique d'un monomère diène conjugué, tel que le butadiène, peut se faire sous la forme cis-1,4, trans-1,4 ou 1,2
10 (enchaînements vinyliques).

Les réactions de polymérisation anionique sont usuellement initiées par un organolithien, en présence d'un solvant hydrocarboné et d'un ou plusieurs monomères diènes conjugués. Les élastomères produits par ces réactions présentent en moyenne un taux massique d'enchaînements vinyliques qui est réduit, étant en général compris entre 8 % et
15 15 %. En vue d'obtenir des élastomères présentant une température de transition vitreuse (T_g) déterminée, il est connu d'ajouter au milieu de polymérisation un agent polaire, lequel a également pour effet d'élever d'une manière significative le taux moyen de ces enchaînements. Ce taux peut alors atteindre 90 %, par exemple.

Les documents de brevet américain US-A-5 620 939, US-A-5 906 956 et US-A-6 140
20 434 divulguent des procédés de polymérisation par voie anionique réalisés en discontinu, qui sont prévus pour élever le taux d'enchaînements vinyliques dans un élastomère diénique pouvant être un polybutadiène, un copolymère de styrène et de butadiène ou un polyisoprène. Ces procédés de polymérisation en discontinu sont mis en œuvre à une température comprise entre 30 et 100° C, et ils consistent notamment à utiliser des systèmes catalytiques
25 comprenant :

- un agent polaire comportant un ou plusieurs hétéro-atomes, tel que le tétrahydrofurane (THF) ou la tétraméthyléthylènediamine (TMEDA),
- un initiateur organolithié, tel que le n-butyllithium, et
- un sel d'un métal alcalin d'un alcool aliphatique ou alicyclique, tel que le tert-
30 amylate ou le mentholate de sodium.

Plus précisément, le document US-A-5 620 939 divulgue, dans ses exemples, des rapports molaires [(sel / initiateur), (sel / agent polaire), (agent polaire / initiateur)] qui sont égaux à [1 ; 0,33 ; 3], [2 ; 0,66 ; 3], [3 ; 1 ; 3], [0,5 ; 0,17 ; 3], [1 ; 0,5 ; 2] et [1 ; 0,2 ; 5].

Le document US-A-5 906 956 divulgue, dans ses exemples, les valeurs suivantes pour
5 lesdits rapports molaires : [2 ; 1 ; 2], [0,5 ; 1 ; 0,5], [0,25 ; 0,08 ; 3], [0,5 ; 0,17 ; 3], [1 ; 0,33 ; 3], [1 ; 0,66 ; 3], [3 ; 1 ; 3], [0,5 ; 0,17 ; 3], [1 ; 0,5 ; 2] et [1 ; 0,2 ; 5].

Le document US-A-6 140 434 divulgue, dans ses exemples, les valeurs suivantes pour lesdits rapports molaires : [0,25 ; 0,03 ; 8], [0,25 ; 0,05 ; 5], [0,25 ; 0,08 ; 3], [0,25 ; 0,25 ; 1], [0,25 ; 0,5 ; 0,5], [0,15 ; 0,05 ; 3], [0,5 ; 0,17 ; 3], [1 ; 0,33 ; 3] et [0,25 ; 0,13 ; 2].

10

Indépendamment de l'élévation du taux d'enchaînements vinyliques dans ces élastomères, on a cherché par le passé à former des structures cycliques de type vinylcyclopentane (ces structures cycliques ne sont mentionnées dans aucun des trois documents de brevet américains précités) dans les élastomères diéniques obtenus par voie
15 anionique.

- Une solution pour former ces structures cycliques consiste à mettre en œuvre des réactions post-polymérisation, par exemple en traitant les élastomères par des acides de Lewis.

- Une autre solution peut consister à former ces structures cycliques directement lors
20 de la polymérisation anionique, en réalisant celle-ci en continu avec une concentration de monomère réduite dans le milieu réactionnel et en utilisant un système catalytique spécifique.

Le document de brevet américain US-A-3 966 691 décrit dans ses exemples de réalisation un procédé de cyclisation du butadiène dans le milieu de polymérisation, qui consiste à utiliser un système catalytique comprenant un initiateur constitué de n-butylysodium
25 et un activateur constitué de tétraméthyléthylènediamine (TMEDA). A titre optionnel, un alcoxyde de lithium est adjoint au milieu de polymérisation pour accélérer celle-ci.

La polymérisation est réalisée en continu, à une température comprise entre -20° C et 150° C, et les polybutadiènes obtenus présentent un taux massique de cycles supérieur à 40 % mais une masse moléculaire moyenne en nombre n'excédant pas 2 000 g/mol.

Les articles « G. Quack, L. J. Fetters, *Macromolecules*, Vol 11, n° 2, pp. 369-373, (1978) » et « A. R. Luxton, M. E. Burrage, G. Quack, L. J. Fetters, *Polymer*, Vol 22, pp.382-386 » décrivent également des procédés de cyclisation en continu dans le milieu de polymérisation, consistant à utiliser des systèmes catalytiques comprenant un initiateur organolithié, tel que le n-butyllithium, et un agent polaire constitué de TMEDA (on pourra se reporter à la page 383, colonne de droite du dernier document cité, pour une description du mécanisme de cyclisation).

Les polymérisations sont réalisées à des températures comprises entre 30 et 90° C, et les polybutadiènes obtenus présentent un taux massique de cycles vinylcyclopentane d'au moins 18 % mais une masse moléculaire moyenne en nombre n'excédant pas 5 000 g/mol.

Un inconvénient majeur de ces procédés de cyclisation réside donc dans la valeur très réduite de la masse moléculaire moyenne en nombre des élastomères diéniques obtenus.

Le but de la présente invention est de remédier à cet inconvénient, et il est atteint en ce que la demanderesse vient de découvrir d'une manière surprenante que la polymérisation anionique d'un ou de plusieurs monomères comprenant au moins un monomère diène conjugué, comprenant la réaction, dans un solvant hydrocarboné inerte aliphatique ou alicyclique, du ou des monomères avec un système catalytique comprenant un initiateur organolithié et un agent polaire comportant plusieurs hétéro-atomes, la réaction étant réalisée :

(1) soit en discontinu, le rapport molaire (agent polaire / initiateur) étant dans ce cas supérieur à 8,

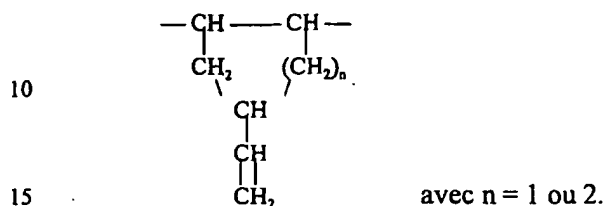
(2) soit en continu, le rapport molaire (agent polaire / initiateur) étant dans ce cas égal ou supérieur à 3,

- permet de préparer, dans ledit cas (1), un élastomère diénique linéaire présentant à la fois un taux massique d'unités vinyliques cycliques égal ou supérieur à 15 % et une masse moléculaire moyenne en nombre (M_n) allant de 10 000 g/mol à 60 000 g/mol, et

- permet de préparer, dans ledit cas (2), un élastomère diénique linéaire présentant à la fois un taux massique d'unités vinyliques cycliques égal ou supérieur à 15 % et une masse M_n allant de 10 000 à 300 000 g/mol, des M_n égales ou supérieures à 100 000 g/mol pouvant être obtenues à condition d'incorporer audit système catalytique un sel d'un métal alcalin d'un alcool aliphatique ou alicyclique, pour que le système satisfasse à la fois aux trois conditions :

- (i) le rapport molaire (agent polaire / initiateur) est égal ou supérieur à 3.
- (ii) le rapport molaire (sel / initiateur) appartient à un domaine allant de 0,01 à 2, et
- (iii) le rapport molaire (sel / agent polaire) appartient à un domaine allant de 0,001 à 0,5.

Ces unités vinyliques cycliques sont de type vinylcycloalcane, et elles répondent à la formule générique suivante :



A titre d'initiateur organolithié utilisable dans ce système catalytique selon l'invention, on peut citer les composés monolithiés comportant un groupe hydrocarboné aliphatique ou alicyclique ayant de 1 à 10 atomes de carbone, tels que le n-butyllithium (n-BuLi en abrégé ci-après), le sec-butyllithium, le tert-butyllithium, le n-propyllithium, l'amyllithium, le cyclohexyllithium, ou le phényléthyllithium.

La quantité d'initiateur qui est utilisée pour former le système catalytique est de préférence comprise entre 0,002 et 0,01 mol par kg de monomère(s).

A titre d'agent polaire comportant plusieurs hétéro-atomes (atomes d'oxygène ou d'azote) qui est utilisable dans ce système catalytique selon l'invention, on peut citer les agents polaires « multidentés » tels que les diéthers et les diamines, par exemple la tétraméthyléthylènediamine (TMEDA), le diméthoxyéthane (DME), le diéthylcarbitol (DEC), le triéthylèneglycoldiméthyléther (ou « triglyme »), le tétraéthylèneglycoldiméthyléther (ou « tétraglyme »), ou le dipipéridinoéthane.

Cet agent polaire est utilisé pour former le système catalytique selon l'invention à un taux compris entre 300 et 30000 parties pour un million de parties en poids de milieu réactionnel (ppm) et, de préférence, à un taux compris entre 500 et 3000 ppm.

On notera que les agents polaires comportant un seul hétéro-atome (agents « monodentés »), tels que les monoamines et les monoéthers, par exemple le tétrahydrofurane (THF), ne conviennent pas pour mettre en œuvre les procédés selon l'invention, du fait qu'ils ne permettent pas d'obtenir le taux massique précité d'unités vinyliques cycliques dans

l'élastomère diénique.

On notera que les procédés précités (1) ou (2) selon l'invention (en discontinu ou en continu) permettent d'obtenir des élastomères diéniques linéaires de masses moléculaires M_n supérieures à 10 000 g/mol, contrairement aux procédés mis en œuvre au moyen des systèmes catalytiques connus.

On notera que ledit procédé (2), qui comprend la polymérisation anionique dans un réacteur continu agité d'au moins un monomère diène conjugué par la réaction, dans un solvant hydrocarboné inerte aliphatique ou alicyclique, du ou des monomères avec un système catalytique comprenant ledit initiateur organolithié et ledit agent polaire comportant plusieurs hétéro-atomes de manière que ladite relation (i) soit vérifiée, permet avantageusement l'obtention d'élastomères linéaires de masses M_n égales ou supérieure à 60 000 g/mol, voire égales ou supérieures à 100 000 g/mol dans le cas de l'incorporation dudit sel au système catalytique de manière que ce système satisfasse en outre aux conditions (ii) et (iii) précitées.

Ce procédé (2) en continu selon l'invention incluant l'utilisation dudit sel constitue un mode préférentiel de réalisation de la présente invention, car il permet d'obtenir des élastomères diéniques présentant à la fois de très hautes masses moléculaires par rapport à l'état de la technique connu et un taux massique d'unités vinyliques cycliques égal ou supérieur à 20 %.

On notera également que les procédés (1) et (2) selon l'invention permettent avantageusement de contrôler la distribution des masses moléculaires des élastomères diéniques obtenus, lesquels présentent un indice de polymolécularité I_p relativement réduit (inférieur à 3).

Selon un exemple de réalisation de l'invention, les élastomères diéniques linéaires obtenus présentent une masse moléculaire M_n allant de 10 000 à 30 000 g/mol et un taux massique d'unités vinyliques cycliques égal ou supérieur à 35 %.

Concernant ledit procédé (1) en discontinu selon l'invention qui est caractérisé par une valeur de rapport molaire (agent polaire / initiateur) supérieure à 8, ce rapport est

avantageusement égal ou supérieur à 10 et, à titre encore plus avantageux, égal ou supérieur à 15. On peut choisir par exemple de limiter à 100 la valeur de ce rapport molaire.

Concernant ledit procédé (2) en continu selon l'invention qui est caractérisé par ladite condition (i) et éventuellement lesdites conditions (ii) et (iii), le rapport molaire (agent polaire/ initiateur) est avantageusement égal ou supérieur à 5 et, à titre encore plus avantageux, ce rapport molaire est égal ou supérieur à 10. On peut choisir par exemple de limiter à 100 la valeur de ce rapport molaire.

Toujours à titre encore plus avantageux, pour l'obtention par ledit procédé (2) en continu selon l'invention d'élastomères diéniques linéaires de masses moléculaires M_n spécifiquement égales ou supérieure à 100 000 g/mol, les systèmes catalytiques selon l'invention sont tels que le rapport molaire (agent polaire / initiateur) est égal ou supérieur à 15, ce qui représente des quantités d'agent polaire très élevées dans ces systèmes catalytiques par rapport aux quantités utilisées dans les systèmes catalytiques connus. On peut par exemple choisir une valeur allant de 15 à 40 pour ce rapport molaire.

15

A titre de sel de métal alcalin d'un alcool aliphatique ou alicyclique utilisable dans ces procédés selon l'invention, on utilise de préférence un sel dont l'alcool comporte de 3 à 12 atomes de carbone et, à titre encore plus préférentiel, de 3 à 8 atomes de carbone.

Avantageusement, on utilise un sel de sodium ou de potassium d'un alcool aliphatique, tel que le tert-butylate de sodium, le tert-amylate de sodium ou l'isopentylate de sodium, ou bien d'un alcool alicyclique, tel qu'un cyclohexanolate dialkylé de sodium, par exemple le mentholate de sodium.

Selon une caractéristique préférentielle de l'invention, le système catalytique utilisé dans ledit procédé (2) en continu incluant ledit sel (caractérisé par lesdites conditions (i), (ii) et (iii)) est tel que le rapport molaire (sel / agent polaire) appartient à un domaine allant de 0,001 à 0,1.

Selon une autre caractéristique préférentielle de l'invention, le système catalytique utilisé dans ce procédé (2) en continu est tel que le rapport molaire (sel / initiateur) appartient à un domaine allant de 0,01 à 0,6. Selon un premier exemple de réalisation de cette

30

caractéristique préférentielle, ce rapport appartient à un domaine allant de 0,01 à 0,2 et, selon un second exemple de réalisation, ce rapport appartient à un domaine allant de 0,3 à 0,6.

- Selon un exemple préférentiel de réalisation de l'invention, un système catalytique selon l'invention, qui est utilisable pour préparer par ledit procédé (2) en continu un élastomère diénique linéaire présentant un taux massique d'unités vinyliques cycliques égal ou supérieur à 15 % et une masse M_n allant de 10 000 à 300 000 g/mol, comprend un initiateur organolithié, un agent polaire comportant plusieurs hétéro-atomes et un sel d'un métal alcalin d'un alcool aliphatique ou alicyclique, et il satisfait aux conditions suivantes :
- 5 (i') le rapport molaire (agent polaire/ initiateur) est supérieur à 8,
 - (ii) le rapport molaire (sel / initiateur) appartient à un domaine allant de 0,01 à 2, et
 - 10 (iii) le rapport molaire (sel / agent polaire) appartient à un domaine allant de 0,001 à 0,5.

De préférence pour ce dernier exemple, ce système catalytique est tel que le rapport molaire (sel / initiateur) appartient à un domaine allant de 0,01 à 0,2 ou de 0,3 à 2 et que le rapport molaire (sel/ agent polaire) appartient à un domaine allant de 0,001 à 0,1.

Ce domaine allant de 0,01 à 0,2 pour le rapport molaire (sel / initiateur) est particulièrement bien adapté pour l'obtention, par le procédé (2) selon l'invention en continu, d'élastomères linéaires de masse moléculaire M_n égale ou supérieure à 100 000 g/mol et présentant un taux massique d'unités vinyliques cycliques qui est égal ou supérieur à 15 %, avantageusement égal ou supérieur à 20 %.

Quant au domaine allant de 0,3 à 2 pour ce rapport molaire (sel / initiateur) et, à titre préférentiel, allant de 0,3 à 0,6, il est particulièrement bien adapté pour l'obtention, par le procédé (2) selon l'invention en continu, d'élastomères linéaires de masse moléculaire M_n inférieure ou égale à 30 000 g/mol et présentant un taux massique d'unités vinyliques cycliques égal ou supérieur à 35 %, avantageusement égal ou supérieur à 40 %.

On notera que ces élastomères linéaires de basse masse moléculaire (M_n inférieure ou égale à 30 000 g/mol) peuvent avantageusement être obtenus avec une quantité réduite d'initiateur organolithié dans le système catalytique selon l'invention, ce qui contribue à réduire le coût d'obtention de ces élastomères de basse masse.

D'une manière générale, on notera par ailleurs que le taux massique d'unités vinyliques dans les élastomères diéniques obtenus par les procédés selon l'invention est compris entre 40 % et 65%.

A titre de solvant hydrocarboné inerte utilisable dans les procédés selon l'invention, on peut citer les solvants aliphatiques ou alicycliques tels que le pentane, l'hexane, le mélange commercial hexane/ méthylcyclopentane, l'heptane, le méthylcyclohexane, ou le cyclohexane.

On notera que des solvants aromatiques, tels que le toluène, ne sont pas utilisables.

L'élastomère diénique selon l'invention comprend de préférence une fraction massique d'unités issues de diènes conjugués qui est supérieure à 30 %, et il peut être tout homopolymère ou copolymère obtenu par polymérisation :

- d'un monomère diène conjugué ayant de 4 à 12 atomes de carbone ou de plusieurs de ces monomères diènes conjugués entre eux, ou bien
- d'un ou plusieurs de ces monomères diènes conjugués avec un ou plusieurs composés vinylaromatiques ayant chacun de 8 à 20 atomes de carbone.

A titre de monomères diènes conjugués conviennent notamment le butadiène-1,3, le 2-méthyl-1,3-butadiène, les 2,3-di(alkyle en C1 à C5)-1,3-butadiènes tels que le 2,3-diméthyl-1,3-butadiène, le 2,3-diéthyl-1,3-butadiène, le 2-méthyl-3-éthyl-1,3-butadiène, le 2-méthyl-3-isopropyl-1,3-butadiène, un aryl-1,3-butadiène, le 1,3-pentadiène, le 2,4-hexadiène.

A titre de composés vinylaromatiques conviennent par exemple le styrène, l'ortho-, méta-, para-méthylstyrène, le mélange commercial "vinyltoluène", le para-tertiobutylstyrène, le divinylbenzène. On notera que le styrène est utilisé à titre préférentiel.

De préférence, on utilise dans le procédé selon l'invention le butadiène-1,3 et/ou l'isoprène à titre de monomère(s) diène(s) conjugué(s) et le styrène à titre de monomère vinylaromatique, pour l'obtention de copolymères de butadiène/ isoprène (BIR), de styrène/ butadiène (SBR), de styrène/ isoprène (SIR), ou de butadiène/ styrène/ isoprène (SBIR).

A titre encore plus préférentiel, on co-polymérise le butadiène-1,3 et le styrène pour l'obtention d'un SBR présentant au moins 70 % en poids de butadiène et au plus 30 % en poids de styrène et, de préférence, au moins 90 % de butadiène et au plus 10 % de styrène.

Les élastomères diéniques obtenus par les procédés selon l'invention peuvent être ensuite ramifiés (i.e. couplés ou étoilés) ou non.

Comme agent d'étoilage conviennent tout particulièrement le trichlorométhylsilane, le tétrachlorométhylsilane, le carbonate de diphenyle ou, à titre encore plus préférentiel, le
5 tris(2,4-ditertbutylphényl)phosphite, tel que cela est décrit dans le document de brevet américain US-B-6 384 164 au nom de la demanderesse.

Un élastomère diénique ramifié selon la présente invention, qui est également issu d'au moins un diène conjugué et susceptible d'être obtenu par réaction dudit élastomère diénique linéaire selon l'invention avec un agent ramifiant (i.e. de couplage ou d'étoilage),
10 comporte des unités vinyliques cycliques selon un taux massique égal ou supérieur à 15 % et il présente une masse moléculaire moyenne en nombre allant de 30 000 à 350 000 g/mol, avantageusement allant de 150 000 à 350 000 g/mol.

Avantageusement, ledit taux massique d'unités vinyliques cycliques est égal ou supérieur à 20 %.

15 Les caractéristiques précitées de la présente invention, ainsi que d'autres, seront mieux comprises à la lecture de la description suivante de plusieurs exemples de réalisation de l'invention, donnés à titre illustratif et non limitatif.

- On a utilisé la technique SEC (chromatographie d'exclusion par la taille) pour déterminer les masses moléculaires et les indices de polymolécularité des élastomères. Selon
20 cette technique, on sépare physiquement les macromolécules suivant leurs tailles respectives à l'état gonflé, dans des colonnes remplies d'une phase stationnaire poreuse.

On utilise pour la séparation précitée un chromatographe commercialisé sous la dénomination « WATERS » et sous le modèle « 150C ». On utilise un jeu de deux colonnes « WATERS » dont le type est « STYRAGEL HT6E ».

25 - On a utilisé la technique « DSC » (« differential scanning calorimetry ») pour la mesure des températures de transition vitreuse (Tg) des élastomères obtenus.

- On a par ailleurs utilisé la technique de résonance magnétique nucléaire du carbone 13 (RMN¹³C) pour déterminer des caractéristiques de microstructure relatives aux élastomères obtenus. Le détail de cette caractérisation est explicité ci-après.

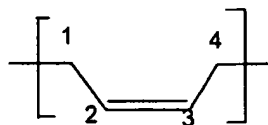
Les analyses RMN ^{13}C sont réalisées sur un spectromètre « Bruker AM250 ». La fréquence nominale du carbone 13 est de 62,9 MHz. Pour être quantitatifs, les spectres sont enregistrés sans effet « Overhauser Nucléaire » (NOE). La largeur spectrale est de 240 ppm. L'impulsion d'angle utilisée est une impulsion à 90° dont la durée est de 5 μs . Un découplage à basse puissance et à large bande de proton est utilisé pour éliminer les couplages scalaires ^1H - ^{13}C durant l'acquisition ^{13}C . Le temps de répétition de la séquence est de 4 secondes. Le nombre de transitoires accumulés pour augmenter le rapport signal/bruit est de 8192. Les spectres sont calibrés sur la bande du CDCl_3 à 77 ppm.

L'interprétation des spectres RMN des SBR et des BR a fait l'objet de nombreuses publications dans la littérature, par exemple constituées des documents suivants :

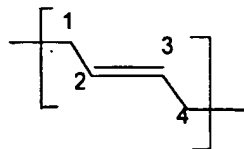
- (1) Q.- T. Pham, R. Pétiard, H. Waton, M.-F. Llauro-Darricades, Proton and Carbon NMR Spectra of Polymers, Penton Press, London (1991).
- (2) Sato H., Ishikawa, T., Takebayashi K., Tanaka Y., Macromolecules, **22**, 1748-1753, (1989).
- (3) Harwood, H., J. Rubber Chem. Technology, **55**, 769-806, (1982).
- (4) Kobayashi E., Furakawa J., Ochiai M., Tsujimoto T, European Polym. J., **19**, 871-875, (1983).
- (5) Jiao S., Chen X., Hu L., Yan B., Chinese J. Polym. Sci., **8**, 17-24, (1990).
- (6) Quack G., Fetters L. J., Macromolecules, **11**, N°2, 369-373, (1978).

En particulier les structures de type vinylcyclopentane ont été mises en évidence et attribuées dans le document (6) ci-dessus.

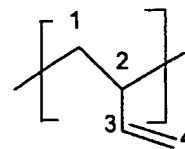
Les microstructures mises en évidence pour les SBR et les BR sont les suivantes :



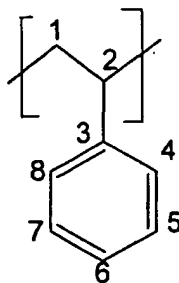
Butadiène 1,4-Cis - (C)



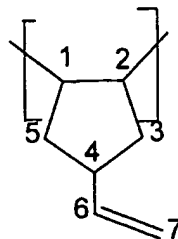
Butadiène 1,4-Trans - (T)



Butadiène 1,2 - (V)



Styrène- (S)



Vinyl-cyclopentane - (VCP)

Le tableau ci-après résume les déplacements chimiques correspondant aux différents carbones de ces structures, dans la zone des carbones insaturés.

Déplacements Chimiques	Attributions Structure - N° du carbone observé
145 – 140.6	V-3, VCP-6
116.6 – 113.2	V-4
126.5 - 124.9	S-6
132.9 – 126.9	S-4, S-5, S-7, S-8 C-2, C-3, T-2, T-3
145 – 140.6	V-3, VCP-6
147.1 - 145	S-3
113.2 - 111	VCP-7

- 5 Le rapport cis/ trans de la partie diénique est déterminé dans la zone aliphatique du spectre, à partir des attributions bien connues de l'homme de l'art. (voir documents (1) à (5) ci-dessus).

EXEMPLE 1 :

10

Préparation d'un SBR linéaire « témoin » de haute masse moléculaire (copolymère de styrène et de butadiène).

La polymérisation est conduite en continu dans un réacteur parfaitement agité de 0,8 l. On introduit dans ce réacteur du cyclohexane, du butadiène, du styrène et de la

15 tétraméthyléthylènediamine (TMEDA), selon des quantités massiques de 100/ 12,2/ 2,1/ 0,057, respectivement (la quantité de tétraméthyléthylènediamine dans le milieu réactionnel étant d'environ 500 ppm). On introduit en entrée de ligne 200 μ mol de n-BuLi pour 100 g de monomères, afin de neutraliser les impuretés protiques apportées par les différents

20 constituants présents dans cette entrée de ligne. A l'entrée du réacteur, on introduit 700 μ mol de n-BuLi pour 100 g de monomères. On règle les différents débits de telle sorte que le temps de séjour moyen dans le réacteur soit de 40 min, et l'on maintient la température à 80° C.

On notera que le rapport molaire (TMEDA / n-BuLi) est ici sensiblement égal à 4,9.

Le taux de conversion, mesuré sur un prélèvement réalisé en sortie du réacteur, est de 98 % et la viscosité inhérente, mesurée à 0,1 g/dl dans le toluène, est de 2,05 dl/g. A la sortie du réacteur, on soumet le SBR obtenu à un traitement anti-oxydant, à l'aide de 0,2 pce de 2,2'-méthylène bis(4-méthyl-6-tertiobutylphénol) et de 0,2 pce de N-(1,3-diméthylbutyl)-N'-phényl-p-phénylènediamine (pce : parties en poids pour cent parties d'élastomère).

La masse moléculaire moyenne en nombre Mn du SBR linéaire obtenu, évaluée par la technique SEC précitée, est de 130 000 g/mol. L'indice de polymolécularité Ip est de 1,80.

La microstructure de ce SBR selon l'invention, déterminée par la technique RMN¹³C précitée, est telle qu'il présente, pour la partie butadiénique, une teneur massique en motifs vinyliques de 53 % et une teneur massique en motifs vinylcyclopentane de 10 %.

La Tg avant extension à l'huile de ce SBR selon l'invention est de -31° C.

Cet exemple montre qu'en l'absence de sel d'un métal alcalin d'un alcool aliphatique ou alicyclique dans le système catalytique, on n'obtient pas suite à la polymérisation (même effectuée en continu avec un rapport molaire (agent polaire / initiateur) supérieur à 3) un taux massique d'unités vinyliques cycliques au moins égal à 15 % pour un élastomère de masse moléculaire Mn élevée (supérieure à 100 000 g/mol).

20

EXEMPLE 2 :**Préparation d'un SBR linéaire selon l'invention de haute masse moléculaire.**

Ce SBR selon l'invention est préparé en continu dans des conditions identiques à celles de l'exemple 1, à ceci près que l'on introduit dans le réacteur, en plus des ingrédients ci-dessus, une solution de tertioamylate de sodium selon un rapport sodium/ lithium actif de 0,2.

On notera que le rapport molaire (TMEDA / n-BuLi) est ici sensiblement égal à 4,9.

Le taux de conversion, mesuré sur un prélèvement en sortie du réacteur, est de 97 %, et la viscosité inhérente du SBR obtenu, mesurée à 0,1 g/dl dans le toluène, est de 1,80 dl/g.

Le SBR linéaire obtenu présente une masse M_n de 120 000 g/mol et un indice I_p de 2,47.

Dans ce SBR linéaire selon l'invention, la teneur massique d'enchaînements styréniques est de 15 %. Pour la partie butadiénique, la teneur massique d'enchaînements vinyliques est de 53 % et la teneur massique en motifs vinylcyclopentane est de 23 %.

La T_g avant extension à l'huile de ce SBR selon l'invention est de -14°C .

Cet exemple montre qu'en incorporant un sel d'un métal alcalin d'un alcool aliphatique ou alicyclique dans le système catalytique, on obtient suite à la polymérisation (effectuée en continu avec un rapport molaire (agent polaire / initiateur) supérieur à 3) un taux massique d'unités vinyliques cycliques supérieur à 20 % pour un élastomère linéaire de masse moléculaire M_n supérieure à 100 000 g/mol.

EXEMPLE 3 :

Préparation d'un SBR étoilé « témoin » de haute masse moléculaire.

Ce SBR est préparé en continu dans un réacteur parfaitement agité de 14 l.

On introduit dans ce réacteur du cyclohexane, du butadiène, du styrène et de la tétraméthyléthylènediamine, selon des quantités massiques de 100/ 13,6/ 0,7/ 0,17, respectivement (la quantité de tétraméthyléthylènediamine dans le milieu réactionnel étant d'environ 1500 ppm). On introduit en entrée de ligne 300 μmol de n-BuLi pour 100 g de monomères, afin de neutraliser les impuretés protiques apportées par les différents constituants présents dans cette entrée de ligne. A l'entrée du réacteur, on introduit 500 μmol de n-BuLi pour 100 g de monomères, de telle sorte que le rapport molaire (TMEDA / n-BuLi) soit d'environ 20,5.

On règle les différents débits de telle sorte que le temps de séjour moyen dans le réacteur soit de 40 min, et l'on maintient la température à 80°C .

Le taux de conversion, mesuré sur un prélèvement réalisé en sortie du réacteur, est de 84 % et la viscosité inhérente du SBR linéaire obtenu, mesurée à 0,1 g/dl dans le toluène, est de 2,21 dl/g. La masse moléculaire M_n de ce SBR linéaire est de 135 000 g/mol.

A la sortie du réacteur, on introduit un agent d'étoilage constitué de tris-(2,4-di-tert-butylphényl)phosphite, puis on soumet ce SBR étoilé à un traitement anti-oxydant, à l'aide de 0,2 pce de 2,2'-méthylène bis(4-méthyl-6-tertobutylphénol) et de 0,2 pce de N-(1,3-diméthylbutyl)-N'-phényl-p-phénylènediamine.

5 La masse moléculaire M_n de ce SBR étoilé est de 180 000 g/mol, et l'indice I_p est de 1,85.

Ce SBR étoilé présente une teneur massique en enchaînements styréniques de 5 %. Pour la partie butadiénique, il présente une teneur massique en motifs vinyliques de 60 % et une teneur massique en motifs vinylcyclopentane de 9 %.

10 La T_g avant extension à l'huile de ce SBR selon l'invention est de -34°C .

Cet exemple montre à nouveau qu'en l'absence de sel d'un métal alcalin d'un alcool aliphatique ou alicyclique dans le système catalytique, on n'obtient pas suite à la polymérisation (même effectuée en continu avec un rapport molaire (agent polaire / initiateur) très largement supérieur à 3) un taux massique d'unités vinyliques cycliques au moins égal à 15 % pour un élastomère linéaire de masse moléculaire M_n supérieure à 100 000 g/mol.

EXEMPLE COMPARATIF 3bis :

20 **Préparation d'un SBR étoilé « témoin » de haute masse moléculaire, exempt de motifs vinylcyclopentane.**

Ce SBR est préparé en continu dans un réacteur parfaitement agité de 14 l.

On introduit dans ce réacteur du toluène, du butadiène, du styrène, du tétrahydrofurane et du diméthoxyéthane, selon des quantités massiques de 100/ 10,15/ 4,15/ 0,68 /0,25 respectivement. On introduit en entrée de ligne 200 μmol de n-BuLi pour 100 g de monomères, afin de neutraliser les impuretés protiques apportées par les différents constituants présents dans cette entrée de ligne. A l'entrée du réacteur, on introduit 150 μmol de n-BuLi pour 100 g de monomères.

Le rapport molaire (agents polaires / n-BuLi) est d'environ 569.

On règle les différents débits de telle sorte que le temps de séjour moyen dans le réacteur soit de 40 min, et l'on maintient la température à 60° C.

Le taux de conversion, mesuré sur un prélèvement réalisé en sortie du réacteur, est de 87 % et la viscosité inhérente du SBR linéaire obtenu, mesurée à 0,1 g/dl dans le toluène, est de 2,61 dl/g. A la sortie du réacteur, on introduit un agent d'étoilage constitué de carbonate de propylène glycol, puis on soumet ce SBR étoilé à un traitement anti-oxydant, à l'aide de 0,2 pce de 2,2'-méthylène bis(4-méthyl-6-tertiobutylphénol) et de 0,2 pce de N-(1,3-diméthylbutyl)-N'-phényl-p-phénylènediamine.

La masse Mn de ce SBR étoilé est de 250 000 g/mol, et l'indice Ip est de 1,89.

Ce SBR étoilé « témoin » présente une teneur massique en enchaînements styréniques de 25 %. Pour la partie butadiénique, il présente une teneur massique en motifs vinyliques de 58 % et les motifs vinylcyclopentane ne sont pas détectés.

La Tg avant extension à l'huile de ce SBR « témoin » est de -24° C.

Cet exemple montre clairement qu'un solvant de polymérisation aromatique, tel que le toluène, ne convient pas pour obtenir des unités vinyliques cycliques dans l'élastomère diénique de haute masse obtenu.

EXEMPLE 4 :

Préparation d'un SBR étoilé selon l'invention de haute masse moléculaire.

Ce SBR selon l'invention est préparé en continu dans des conditions identiques à celles décrites dans l'exemple 3, à ceci près que l'on introduit dans le réacteur, en plus des ingrédients ci-dessus, une solution de tertioamylate de sodium selon un rapport sodium/lithium actif de 0,04, et que l'on introduit à l'entrée du réacteur 660 µmol de n-BuLi pour 100 g de monomères. Le rapport molaire (sodium / tétraméthyléthylènediamine) est égal à 0,002. Le taux de conversion, mesuré sur un prélèvement réalisé en sortie du réacteur, est de 90 %, et la viscosité inhérente du SBR linéaire obtenu, mesurée à 0,1 g/dl dans le toluène, est de 2,30 dl/g. Ce SBR linéaire présente une masse moléculaire Mn de 150 000 g/mol.

Le rapport molaire (TMEDA / n-BuLi) est d'environ 15,5.

On procède à l'étoilage de ce SBR comme indiqué à l'exemple 3.

Ce SBR étoilé présente une masse Mn de 260 000 g/mol et un indice Ip de 2,56.

La teneur massique de ce SBR étoilé selon l'invention en enchaînements styréniques est de 6 %. Pour la partie butadiénique, la teneur massique d'enchaînements vinyliques est de 57 % et la teneur massique en motifs vinylcyclopentane est de 22 %.

La Tg avant extension à l'huile de ce SBR selon l'invention est de -25° C.

Cet exemple montre qu'en incorporant un sel d'un métal alcalin d'un alcool aliphatique ou alicyclique dans le système catalytique, on obtient suite à la polymérisation (effectuée en continu avec un rapport molaire (agent polaire / initiateur) supérieur à 15) un taux massique d'unités vinyliques cycliques supérieur à 20 % pour un élastomère linéaire de masse moléculaire Mn égale à 150 000 g/mol.

EXEMPLE 5 :

Préparation d'un BR étoilé selon l'invention de haute masse moléculaire.

Ce polybutadiène (BR) selon l'invention est préparé en continu dans des conditions identiques à celles décrites dans l'exemple 4, à ceci près que l'on introduit dans le réacteur une quantité de butadiène égale à 14,3 parties pour cent parties de cyclohexane, que l'on n'introduit pas de styrène dans ce réacteur et que l'on introduit à l'entrée du réacteur 600 µmol de n-BuLi pour 100 g de monomères.

Le rapport molaire (TMEDA / n-BuLi) est d'environ 17,1.

Le taux de conversion, mesuré sur un prélèvement réalisé en sortie du réacteur, est de 92 %, et la viscosité inhérente du BR linéaire obtenu, mesurée à 0,1 g/dl dans le toluène, est de 1,86 dl/g. La masse moléculaire Mn de ce BR linéaire est de 130 000 g/mol.

On introduit comme précédemment l'agent d'étoilage précité à la sortie du réacteur, avant de soumettre le BR étoilé obtenu au même traitement anti-oxydant.

Ce BR étoilé présente une masse Mn égale à 181 000 g/mol et un indice Ip égal à 2,89.

Ce BR étoilé selon l'invention présente une teneur massique d'enchaînements vinyliques de 56 % et une teneur massique en motifs vinylcyclopentane de 20 %.

La Tg avant extension à l'huile de ce BR selon l'invention est de -29° C.

Cet exemple montre également qu'en incorporant un sel d'un métal alcalin d'un alcool aliphatique ou alicyclique dans le système catalytique, on obtient suite à la polymérisation (effectuée en continu avec un rapport molaire (agent polaire / initiateur) supérieur à 15) un
5 taux massique d'unités vinyliques cycliques égal à 20 % pour un polybutadiène linéaire de
masse moléculaire Mn supérieure à 100 000 g/mol.

EXEMPLE 6 :

10 **Préparation d'un SBR étoilé selon l'invention de haute masse moléculaire.**

Le polymère est préparé en continu dans un réacteur parfaitement agité de 0,8 l.

On introduit dans ce réacteur du cyclohexane, du butadiène, du styrène, de la
tétraméthyléthylènediamine selon des quantités massiques de 100/ 13,15/ 1,13/ 0,29
15 respectivement. On introduit en entrée de ligne 200 µmol de n-BuLi pour 100 g de
monomères, afin de neutraliser les impuretés protiques apportées par les différents
constituants présents dans cette entrée de ligne. A l'entrée du réacteur, on introduit 1200 µmol
de n-BuLi pour 100 g de monomères.

Le rapport molaire (TMEDA / n-BuLi) est d'environ 14,6.

20 On règle les différents débits de telle sorte que le temps de séjour moyen dans le
réacteur soit de 40 min, et l'on maintient la température à 80° C.

Le taux de conversion, mesuré sur un prélèvement réalisé en sortie du réacteur, est de
92 % et la viscosité inhérente du SBR linéaire obtenu, mesurée à 0,1 g/dl dans le toluène, est
de 1,35 dl/g. La masse moléculaire Mn de ce SBR linéaire est de 75 000 g/mol.

25 A la sortie du réacteur, on introduit un agent d'étoilage constitué de
méthyltrichlorosilane (400 µmol pour 100g de monomères), puis on soumet ce SBR étoilé à
un traitement anti-oxydant, à l'aide de 0,2 pce de 2,2'-méthylène bis(4-méthyl-6-
tertibutylphénol) et de 0,2 pce de N-(1,3-diméthylbutyl)-N'-phényl-p-phénylènediamine.

La masse Mn de ce SBR étoilé est de 120 000 g/mol, et l'indice Ip est de 1,89. La
30 viscosité du polymère étoilé est de 1,85 dl/g.

Ce SBR étoilé présente une teneur massique en motifs vinyliques de 51 % et une teneur massique en motifs vinylcyclopentane de 18%.

La Tg avant extension à l'huile de ce SBR selon l'invention est de -28° C.

Cet exemple montre qu'il n'est pas nécessaire d'incorporer un sel d'un métal alcalin
5 d'un alcool aliphatique ou alicyclique dans le système catalytique, pour obtenir suite à la polymérisation (effectuée en continu avec un rapport molaire (agent polaire / initiateur) supérieur à 10) un taux massique d'unités vinyliques cycliques supérieur à 15 % pour un élastomère linéaire de masse moléculaire Mn compris entre 50 000 et 100 000 g/mol.

10

EXEMPLE 7 :**Préparation d'un SBR linéaire selon l'invention de basse masse moléculaire.**

La polymérisation est conduite en continu dans un réacteur parfaitement agité de 0,8 l.
15 On introduit dans ce réacteur du cyclohexane, du butadiène, du styrène et de la tétraméthyléthylènediamine, selon des quantités massiques de 100/ 12,30/ 2/ 0,35, respectivement (la quantité de tétraméthyléthylènediamine dans le milieu réactionnel étant d'environ 3000 ppm). On introduit en entrée de ligne 200 µmol de n-BuLi pour 100 g de monomères, afin de neutraliser les impuretés protiques apportées par les différents
20 constituants présents dans cette entrée de ligne. A l'entrée du réacteur, on introduit 1500 µmol de n-BuLi pour 100 g de monomères, de telle sorte que le rapport molaire (tétraméthyléthylènediamine / n-BuLi) soit d'environ 14,1.

On règle les différents débits de telle sorte que le temps de séjour moyen dans le réacteur soit de 40 min, et l'on maintient la température à 80° C.

25 Le taux de conversion, mesuré sur un prélèvement réalisé en sortie du réacteur, est de 98 % et la viscosité inhérente, mesurée à 0,1 g/dl dans le toluène, est de 0,90 dl/g. A la sortie du réacteur, on soumet le SBR obtenu au traitement anti-oxydant mentionné dans les exemples précités.

La masse Mn du SBR obtenu est de 50 000 g/mol.

Ce SBR selon l'invention présente une teneur massique en enchaînements styréniques de 16 % et, pour la partie butadiénique, une teneur massique en motifs vinyliques de 57 % et une teneur massique en motifs vinylcyclopentane de 17 %.

La Tg avant extension à l'huile de ce SBR selon l'invention est de -19° C.

5 Cet exemple montre également qu'il n'est pas nécessaire d'incorporer un sel d'un métal alcalin d'un alcool aliphatique ou alicyclique dans le système catalytique, pour obtenir suite à la polymérisation (effectuée en continu avec un rapport molaire (agent polaire / initiateur) supérieur à 10) un taux massique d'unités vinyliques cycliques supérieur à 15 % pour un élastomère linéaire de masse moléculaire Mn égale à 50 000 g/mol.

10

EXEMPLE 8 :

Préparation d'un SBR linéaire selon l'invention de basse masse moléculaire.

Ce SBR selon l'invention est préparé en continu dans des conditions identiques à
15 celles décrites dans l'exemple 6, à ceci près que l'on introduit dans le réacteur, en plus des ingrédients ci-dessus, une solution de tertioamylate de sodium selon un rapport sodium/lithium actif de 0,4. Le rapport molaire (sodium / tétraméthyléthylènediamine) est égal à 0,05. Le taux de conversion, mesuré sur un prélèvement en sortie du réacteur, est de 99 %, et la viscosité inhérente du SBR obtenu, mesurée à 0,1 g/dl dans le toluène, est de 0,43 dl/g. Le
20 rapport molaire (TMEDA / n-BuLi) est d'environ 14,1.

Ce SBR linéaire selon l'invention présente une Mn égale à 6 000 g/mol.

Dans ce SBR selon l'invention, la teneur massique d'enchaînements styréniques est de 16 % et, pour la partie butadiénique, la teneur massique d'enchaînements vinyliques est de 43 % et la teneur massique en motifs vinylcyclopentane est de 40 %.

25 La Tg de ce SBR selon l'invention est de -12° C.

Cet exemple montre qu'en incorporant un sel d'un métal alcalin d'un alcool aliphatique ou alicyclique dans le système catalytique, on obtient suite à la polymérisation (effectuée en continu avec un rapport molaire (agent polaire / initiateur) supérieur à 10) un
30 taux massique d'unités vinyliques cycliques très élevé (supérieur à 35 %) pour un élastomère linéaire de masse moléculaire Mn inférieure à 30 000 g/mol.

REVENDICATIONS

1) Elastomère diénique linéaire issu d'au moins un diène conjugué, caractérisé en ce qu'il comporte des unités vinyliques cycliques selon un taux massique égal ou supérieur à 15 % et en ce qu'il présente une masse moléculaire moyenne en nombre appartenant à un domaine allant de 10 000 à 300 000 g/mol.

2) Elastomère diénique linéaire selon la revendication 1, caractérisé en ce que ladite masse moléculaire moyenne en nombre appartient à un domaine allant de 60 000 à 300 000 g/mol.

3) Elastomère diénique linéaire selon la revendication 2, caractérisé en ce que ladite masse moléculaire moyenne en nombre appartient à un domaine allant de 100 000 à 300 000 g/mol.

4) Elastomère diénique linéaire selon une des revendications précédentes, caractérisé en ce que ledit taux massique d'unités vinyliques cycliques est égal ou supérieur à 20 %.

5) Elastomère diénique linéaire selon une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend une fraction massique d'unités issues de diènes conjugués supérieure à 30 %.

6) Elastomère diénique linéaire selon la revendication 5, caractérisé en ce qu'il est constitué d'un homopolymère du butadiène ou d'un copolymère du butadiène et d'un vinyl aromatique.

7) Elastomère diénique linéaire selon la revendication 1, caractérisé en ce que ladite masse moléculaire moyenne en nombre appartient à un domaine allant de 10 000 à 30 000 g/mol et en ce que ledit taux massique d'unités vinyliques cycliques est égal ou supérieur à 35 %.

8) Elastomère diénique ramifié issu d'au moins un diène conjugué et susceptible d'être obtenu par réaction d'un élastomère diénique linéaire selon une des revendications précédentes avec un agent ramifiant, caractérisé en ce qu'il comporte des unités vinyliques cycliques selon un taux massique égal ou supérieur à 15 % et en ce qu'il présente une masse moléculaire moyenne en nombre appartenant à un domaine allant de 30 000 à 350 000 g/mol.

9) Elastomère diénique ramifié selon la revendication 8, caractérisé en ce que ladite masse moléculaire moyenne en nombre appartient à un domaine allant de 150 000 à 350 000 g/mol.

10) Elastomère diénique ramifié selon la revendication 8 ou 9, caractérisé en ce que ledit taux massique d'unités vinyliques cycliques est égal ou supérieur à 20 %.

11) Elastomère diénique ramifié selon une des revendications 8 à 10, caractérisé en ce qu'il comprend une fraction massique d'unités issues de diènes conjugués supérieure à 30 %.

12) Elastomère diénique ramifié selon la revendication 11, caractérisé en ce qu'il est constitué d'un homopolymère du butadiène ou d'un copolymère du butadiène et d'un vinyl aromatique.

13) Procédé de préparation d'un élastomère diénique linéaire ou ramifié issu d'au moins un diène conjugué, ledit élastomère comportant des unités vinyliques cycliques selon un taux massique égal ou supérieur à 15 % et présentant avant ramification éventuelle une masse moléculaire moyenne en nombre appartenant à un domaine allant de 10 000 à 60 000 g/mol, caractérisé en ce que ledit procédé comprend la polymérisation anionique d'un ou de plusieurs monomères comprenant au moins un monomère diène conjugué par la réaction en discontinu, dans un solvant hydrocarboné inerte aliphatique ou alicyclique, dudit ou desdits monomères avec un système catalytique comprenant un initiateur organolithié et un agent

polaire comportant plusieurs hétéro-atomes, le rapport molaire (agent polaire / initiateur) étant supérieur à 8.

14) Procédé de préparation d'un élastomère diénique linéaire ou ramifié issu d'au
5 moins un diène conjugué, ledit élastomère comportant des unités vinyliques cycliques selon
un taux massique égal ou supérieur à 15 % et présentant avant ramification éventuelle une
masse moléculaire moyenne en nombre appartenant à un domaine allant de 10 000 à 100 000
g/mol, caractérisé en ce que ledit procédé comprend la polymérisation anionique d'un ou de
plusieurs monomères comprenant au moins un monomère diène conjugué par la réaction en
10 continu, dans un solvant hydrocarboné inerte aliphatique ou alicyclique, dudit ou desdits
monomères avec un système catalytique comprenant un initiateur organolithié et un agent
polaire comportant plusieurs hétéro-atomes, ledit système satisfaisant à la relation suivante :

(i) le rapport molaire (agent polaire / initiateur) est égal ou supérieur à 3.

15 15) Procédé de préparation d'un élastomère diénique linéaire ou ramifié issu d'au
moins un diène conjugué, ledit élastomère comportant des unités vinyliques cycliques selon
un taux massique égal ou supérieur à 15 % et présentant avant ramification éventuelle une
masse moléculaire moyenne en nombre appartenant à un domaine allant de 10 000 à 300 000
g/mol, caractérisé en ce que ledit procédé comprend la polymérisation anionique d'un ou de
20 plusieurs monomères comprenant au moins un monomère diène conjugué par la réaction en
continu, dans un solvant hydrocarboné inerte aliphatique ou alicyclique, dudit ou desdits
monomères avec un système catalytique comprenant un initiateur organolithié, un agent
polaire comportant plusieurs hétéro-atomes et un sel d'un métal alcalin d'un alcool
aliphatique ou alicyclique, de manière que ledit système satisfasse à la fois aux trois
25 conditions suivantes :

(i) le rapport molaire (agent polaire / initiateur) est égal ou supérieur à 3.

(ii) le rapport molaire (sel / initiateur) appartient à un domaine allant de 0,01 à 2, et

(iii) le rapport molaire (sel / agent polaire) appartient à un domaine allant de 0,001 à 0,5.

16) Procédé de préparation d'un élastomère diénique linéaire ou ramifié selon la revendication 14 ou 15, caractérisé en ce que le rapport molaire (agent polaire / initiateur) est égal ou supérieur à 5.

5 17) Procédé de préparation d'un élastomère diénique linéaire ou ramifié selon la revendication 16, caractérisé en ce que le rapport molaire (agent polaire / initiateur) est égal ou supérieur à 10.

10 18) Procédé de préparation d'un élastomère diénique linéaire ou ramifié selon la revendication 17, caractérisé en ce que le rapport molaire (agent polaire / initiateur) est égal ou supérieur à 15.

15 19) Procédé de préparation d'un élastomère diénique linéaire ou ramifié selon une des revendications 15 à 18, caractérisé en ce que ledit rapport molaire (sel / agent polaire) appartient à un domaine allant de 0,001 à 0,1.

20 20) Procédé de préparation d'un élastomère diénique linéaire ou ramifié selon une des revendications 15 à 19, caractérisé en ce que ledit rapport molaire (sel / initiateur) appartient à un domaine allant de 0,01 à 0,6.

21) Procédé de préparation d'un élastomère diénique linéaire ou ramifié selon la revendication 20, caractérisé en ce que ledit rapport molaire (sel / initiateur) appartient à un domaine allant de 0,01 à 0,2.

25 22) Procédé de préparation d'un élastomère diénique linéaire ou ramifié selon la revendication 21, caractérisé en ce que ledit rapport molaire (sel / initiateur) appartient à un domaine allant de 0,3 à 0,6.

23) Procédé de préparation d'un élastomère diénique linéaire ou ramifié selon une des revendications 13 à 22, caractérisé en ce que ledit agent polaire appartient au groupe constitué par les diamines et les diéthers.

5 24) Procédé de préparation d'un élastomère diénique linéaire ou ramifié selon la revendication 23, caractérisé en ce que ledit agent polaire est la tétraméthyléthylènediamine.

25) Procédé de préparation d'un élastomère diénique linéaire ou ramifié selon une des revendications 15 à 24, caractérisé en ce que ledit sel est un sel de sodium d'un alcool
10 aliphatique présentant de 3 à 12 atomes de carbone, tel que le tert-amylate de sodium.

26) Procédé de préparation d'un élastomère diénique ramifié selon une des revendications 13 à 25, caractérisé en ce qu'il consiste en outre à faire réagir le produit de ladite polymérisation avec un agent de couplage ou d'étoilage, pour l'obtention dudit
15 élastomère diénique ramifié.

27) Système catalytique utilisable pour préparer, par polymérisation anionique en continu ou en discontinu d'un ou plusieurs diènes conjugués dans un solvant hydrocarboné inerte aliphatique ou alicyclique, un élastomère diénique linéaire comportant des unités
20 vinyliques cycliques selon un taux massique égal ou supérieur à 15 % et présentant une masse moléculaire moyenne en nombre appartenant à un domaine allant de 10 000 à 60 000 g/mol, ledit système comprenant un initiateur organolithié et un agent polaire comportant plusieurs hétéro-atomes, caractérisé en ce que le rapport molaire (agent polaire/ initiateur) est supérieur à 8.

25

28) Système catalytique selon la revendication 27, caractérisé en ce que ledit rapport molaire (agent polaire / initiateur) est égal ou supérieur à 10.

29) Système catalytique selon la revendication 28, caractérisé en ce que ledit rapport
30 molaire (agent polaire / initiateur) est égal ou supérieur à 15.

30) Système catalytique utilisable pour préparer, par polymérisation anionique en continu d'un ou plusieurs diènes conjugués dans un solvant hydrocarboné inerte aliphatique ou alicyclique, un élastomère diénique linéaire selon une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que ledit système comprend un initiateur organolithié, un agent polaire comportant plusieurs hétéro-atomes et un sel d'un métal alcalin d'un alcool aliphatique ou alicyclique, ledit système satisfaisant à la fois aux trois conditions suivantes :

- (i') le rapport molaire (agent polaire/ initiateur) est supérieur à 8,
- (iv) le rapport molaire (sel / initiateur) appartient à un domaine allant de 0,01 à 2, et
- 10 (v) le rapport molaire (sel / agent polaire) appartient à un domaine allant de 0,001 à 0,5.

31) Système catalytique selon la revendication 30, caractérisé en ce que ledit rapport molaire (sel / initiateur) appartient à un domaine allant de 0,01 à 0,2 ou de 0,3 à 2, et en ce que ledit rapport molaire (sel / agent polaire) appartient à un domaine allant de 0,001 à 0,1.

15

32) Système catalytique selon la revendication 31, caractérisé en ce que ledit rapport molaire (sel / initiateur) appartient à un domaine allant de 0,01 à 0,2.

33) Système catalytique selon la revendication 31, caractérisé en ce que ledit rapport molaire (sel / initiateur) appartient à un domaine allant de 0,3 à 0,6.

20

34) Système catalytique selon une des revendications 27 à 33, caractérisé en ce que ledit agent polaire appartient au groupe constitué par les diamines et les diéthers.

25 35) Système catalytique selon la revendication 34, caractérisé en ce que ledit agent polaire est la tétraméthyléthylènediamine.

36) Système catalytique selon une des revendications 30 à 35, caractérisé en ce que ledit sel est un sel de sodium d'un alcool aliphatique présentant de 3 à 12 atomes de carbone, tel que le tert-amylate de sodium.

30

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 02/07866

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08F36/04 C08F4/56

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C08F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 3 966 691 A (HALASA ADEL FARHAN) 29 June 1976 (1976-06-29) cited in the application abstract; claims; example 9 column 2, line 3 - line 41 ---	1-36
X	GB 2 020 670 A (POLYMER INVESTMENTS NV) 21 November 1979 (1979-11-21) abstract; claims; examples page 2, line 20 - line 30 ---	1-36
X	US 6 140 434 A (HSU WEN-LIANG ET AL) 31 October 2000 (2000-10-31) cited in the application abstract; claims; example 1; table I --- -/--	1-36

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 November 2002

Date of mailing of the international search report

25/11/2002

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Mettler, R-M

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP 02/07866

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 014 886 A (BAYER AG) 3 September 1980 (1980-09-03) abstract; claims ----	30
X	US 5 620 939 A (HALASA ADEL F ET AL) 15 April 1997 (1997-04-15) cited in the application abstract; claims; table I ----	30-36
A	US 3 801 554 A (SELMAN C) 2 April 1974 (1974-04-02) abstract; claims; example III -----	1-37

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP 02/07866

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 3966691	A	29-06-1976	NONE	
GB 2020670	A	21-11-1979	NONE	
US 6140434	A	31-10-2000	BR 0000019 A FR 2788277 A1 GB 2345488 A	28-11-2000 13-07-2000 12-07-2000
EP 0014886	A	03-09-1980	DE 2905763 A1 CA 1143716 A1 DE 3060235 D1 EP 0014886 A1 JP 55110106 A US 4316820 A US 4331823 A	28-08-1980 29-03-1983 29-04-1982 03-09-1980 25-08-1980 23-02-1982 25-05-1982
US 5620939	A	15-04-1997	US 5534592 A CA 2168703 A1 DE 69606746 D1 DE 69606746 T2 EP 0764688 A1 JP 9132609 A US 5654384 A US 5677402 A US 5906956 A	09-07-1996 23-03-1997 30-03-2000 31-08-2000 26-03-1997 20-05-1997 05-08-1997 14-10-1997 25-05-1999
US 3801554	A	02-04-1974	NONE	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No
PCT/EP 02/07866

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 7 C08F36/04 C08F4/56

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 7 C08F

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)
WPI Data, EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 3 966 691 A (HALASA ADEL FARHAN) 29 juin 1976 (1976-06-29) cité dans la demande abrégé; revendications; exemple 9 colonne 2, ligne 3 - ligne 41 ---	1-36
X	GB 2 020 670 A (POLYMER INVESTMENTS NV) 21 novembre 1979 (1979-11-21) abrégé; revendications; exemples page 2, ligne 20 - ligne 30 ---	1-36
X	US 6 140 434 A (HSU WEN-LIANG ET AL) 31 octobre 2000 (2000-10-31) cité dans la demande abrégé; revendications; exemple 1; tableau I --- -/-	1-36

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- *Z* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

14 novembre 2002

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

25/11/2002

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Mettler, R-M

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No

PCT/EP 02/07866

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP 0 014 886 A (BAYER AG) 3 septembre 1980 (1980-09-03) abrégé; revendications ---	30
X	US 5 620 939 A (HALASA ADEL F ET AL) 15 avril 1997 (1997-04-15) cité dans la demande abrégé; revendications; tableau I ---	30-36
A	US 3 801 554 A (SELMAN C) 2 avril 1974 (1974-04-02) abrégé; revendications; exemple III -----	1-37

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux familles de brevets

Demande internationale No

PCT/EP 02/07866

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 3966691	A	29-06-1976	AUCUN	
GB 2020670	A	21-11-1979	AUCUN	
US 6140434	A	31-10-2000	BR 0000019 A FR 2788277 A1 GB 2345488 A	28-11-2000 13-07-2000 12-07-2000
EP 0014886	A	03-09-1980	DE 2905763 A1 CA 1143716 A1 DE 3060235 D1 EP 0014886 A1 JP 55110106 A US 4316820 A US 4331823 A	28-08-1980 29-03-1983 29-04-1982 03-09-1980 25-08-1980 23-02-1982 25-05-1982
US 5620939	A	15-04-1997	US 5534592 A CA 2168703 A1 DE 69606746 D1 DE 69606746 T2 EP 0764688 A1 JP 9132609 A US 5654384 A US 5677402 A US 5906956 A	09-07-1996 23-03-1997 30-03-2000 31-08-2000 26-03-1997 20-05-1997 05-08-1997 14-10-1997 25-05-1999
US 3801554	A	02-04-1974	AUCUN	